



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10072284 A**(43) Date of publication of application: **17 . 03 . 98**

(51) Int. Cl.

**C30B 29/04**  
**C23C 16/26**  
**C23C 16/46**  
**C23C 16/52**

(21) Application number: **08227205**(22) Date of filing: **28 . 08 . 96**(71) Applicant: **TOKAI UNIV SONY CORP**

(72) Inventor:  
**IIDA MASAMORI**  
**AKIBA YUKIO**  
**RI SEIKI**  
**SAITO ICHIRO**  
**NAKADA SATOSHI**  
**IIMURA TOKIKO**

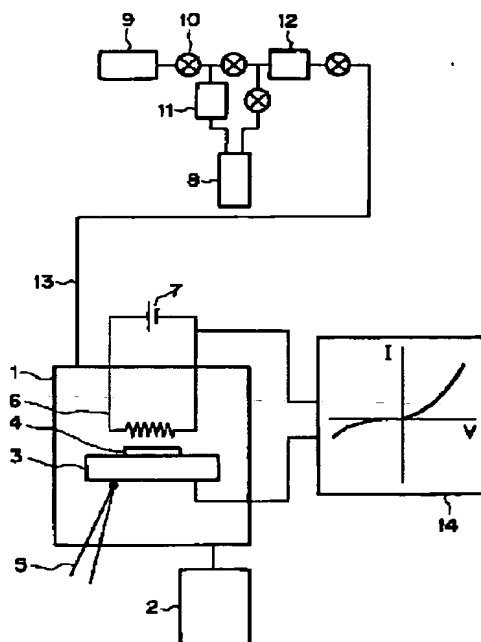
**(54) HOT-FILAMENT CHEMICAL VAPOR DEPOSITION EQUIPMENT**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide the CVD(chemical vapor deposition) equipment capable of rapidly and surely forming a desired diamond film, or the like.

**SOLUTION:** In this equipment having a substrate supporting base 3, a hot filament 6 for heating a substrate 4 placed on the substrate supporting base 3 and a gas supply system, sweep voltage is applied to between the filament 6 and the substrate supporting base 3 and the current passing through the space between the hot filament 6 and the substrate supporting base 3 is measured. The equipment is provided with a curve tracer 14 which displays the current-voltage characteristics based on the measured current values so that the information on film quality can be obtained during the film formation. Also, the current value at a specified value of the sweep voltage is fed back to a heater power source for the hot filament 6 or a mass flow controller 11 of the gas supply system to obtain always constant film quality.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-72284

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月17日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/04			C 3 0 B 29/04	A
C 2 3 C 16/26			C 2 3 C 16/26	
16/46			16/46	
16/52			16/52	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-227205

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月28日

(71) 出願人 000125369

学校法人東海大学

東京都渋谷区富ヶ谷2丁目28番4号

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 飯田 昌盛

東京都杉並区阿佐谷北2-17-7

(72) 発明者 秋葉 幸男

神奈川県座間市相模が丘5-28-11-406

(72) 発明者 李 成奇

東京都昭島市東町4-10-14

(74) 代理人 弁理士 八木 秀人

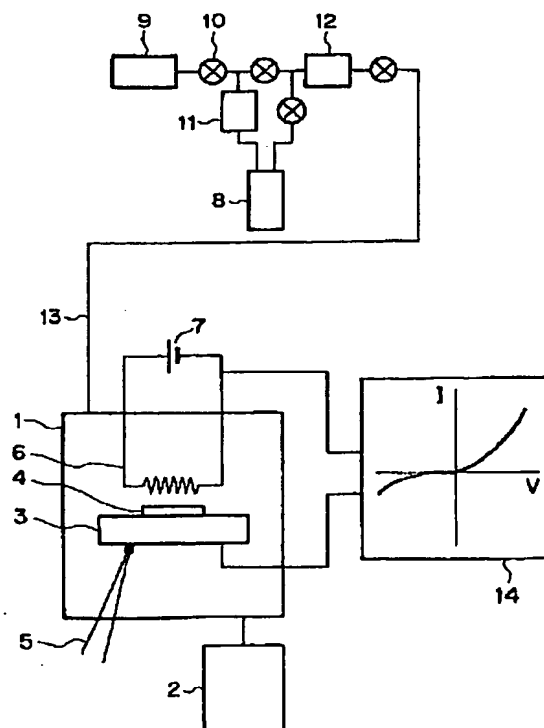
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱フィラメントCVD装置

(57) 【要約】

【課題】 迅速かつ確実に所望のダイヤモンド膜等を作成することができる熱フィラメントCVD装置を提供することを課題としている。

【解決手段】 基板支持台と、基板支持台上の基板を加熱する熱フィラメントと、ガス供給系とを有する熱CVD装置において、前記熱フィラメントと前記基板支持台との間に掃引電圧を印加し前記熱フィラメントと前記基板支持台との間を流れる電流を測定して電流-電圧特性を表示するカーブトレーサを備えるようにして、成膜中に膜質を知ることができるようにしている。また、前記掃引電圧中の特定値における電流の値を熱フィラメント用ヒータ電源またはガス供給系のマスフローコントローラにフィードバックするようにして、常に一定の膜質が得られるようにしている。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 基板支持台と、基板支持台上の基板を加熱する熱フィラメントと、ガス供給系とを有する熱フィラメントCVD装置において、前記熱フィラメントと前記基板支持台との間に掃引電圧を印加しつつ前記熱フィラメントと前記基板支持台との間を流れる電流を測定して電流－電圧特性を表示するカーブトレーサを備えたことを特徴とする熱フィラメントCVD装置。

【請求項2】 前記掃引電圧中の特定値における前記電流の値を前記熱フィラメントのヒータ電源にフィードバックする回路を備えたことを特徴とする熱フィラメントCVD装置。

【請求項3】 前記掃引電圧中の特定値における前記電流の値を前記ガス供給系のマスフローコントローラにフィードバックする回路を備えたことを特徴とする熱フィラメントCVD装置。

【請求項4】 基板支持台と、基板支持台上の基板を加熱する熱フィラメントと、ガス供給系とを有する熱フィラメントCVD装置において、前記熱フィラメントと前記基板支持台との間に一定電圧を印加し前記熱フィラメントと前記基板支持台との間を流れる電流を測定することを特徴とする熱フィラメントCVD装置。

【請求項5】 前記一定電圧印加時における前記電流の値を前記熱フィラメントのヒータ電源にフィードバックする回路を備えたことを特徴とする熱フィラメントCVD装置。

【請求項6】 前記一定電圧の印加時における電流の値を前記ガス供給系のマスフローコントローラにフィードバックする回路を備えたことを特徴とする熱フィラメントCVD装置。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明はダイヤモンド膜等を形成するのに適した熱フィラメントCVD装置に関する。

**【0002】**

【従来の技術】ダイヤモンド膜は特定のガス以外は混入しないように密閉された反応室内において炭素ラジカルを発生させこれを所定の基板上に堆積させて合成される。

【0003】従って反応室内には水素ガスや反応ガスが導入され、それらを分解して炭素ラジカルを発生させるためのタングステンの熱フィラメントとシリコンウエハやダイヤモンド板等の基板が置かれている。

【0004】このような従来の装置の一例を図10に示す。反応室1内には基板支持台3と基板4、熱電対5、熱フィラメント6が置かれている。基板支持台3にはモリブデン等の高融点金属が用いられる。また、基板4には、所期の目的に応じ、たとえば堆積する膜の結晶成長を促進するような材料（ダイヤモンド膜の作成の場合

であればダイヤモンド板等）が用いられる。この装置で成膜するには、熱フィラメント6を基板4に接近させて基板4を高温にし、原料ガスを配管13から反応室1に導入して、原料ガスの熱分解反応を生じさせて目的物質を基板4に堆積させる。なお、電源7は熱フィラメント加熱用に、熱電対5は基板温度測定用に、それぞれ用いられる。また、排気装置2としては種類の真空ポンプが用いられる。

【0005】また、図10のガス導入系は原材料8がエタノール等の液体である場合の一例である。キャリアガス9がマスフローコントローラ11を通じて原材料8と混合されマスフローコントローラ12および配管13を通じて反応室1に導入されている。なお、適宜ストップバルブ10を設けている。

**【0006】**

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記した従来の熱フィラメントCVD装置を用いて形成されたダイヤモンド膜の諸特性は、混合ガスの種類と流量、基板の温度、基板の種類、等に依存するため、所望のダイヤモンド膜を得るには、成膜を終える度に反応室から取り出して特性を評価し、その結果を見て条件を変え次の成膜を行うということを繰り返さなければならなかった。

【0007】また、膜質の評価は、成膜後に試料を反応室から取り出し走査電子顕微鏡、電子線回折装置、ラマン分光装置、等により行うために、非常な手間と時間を必要とした。なお、常圧で成膜する時は真空度が悪すぎるため電子線回折装置を反応室内に設置してその場観察を行う等の手段は採用できない。

【0008】そこで、本発明においては、特別な装置を反応室内に設置することなく、その場観察をしながら成膜をおこなうことができる熱フィラメントCVD装置を提供することを課題としている。

**【0009】**

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、請求項1記載の発明においては、基板支持台と、基板支持台上の基板を加熱する熱フィラメントと、ガス供給系とを有する熱CVD装置において、前記熱フィラメントと前記基板支持台との間に掃引電圧を印加し前記熱フィラメントと前記基板支持台との間を流れる電流を測定して電流－電圧特性を表示するカーブトレーサを備えるようにしている。

【0010】請求項2記載の発明においては、前記掃引電圧中の特定値における前記電流の値を熱フィラメント用ヒータ電源にフィードバックする回路を備えるようにしている。

【0011】また請求項3記載の発明においては、前記掃引電圧中の特定値における前記電流の値を前記ガス供給系のマスフローコントローラにフィードバックする回路を備えるようにしている。

【0012】また請求項4記載の発明においては、基板

支持台と、基板支持台上の基板を加熱する熱フィラメントと、ガス供給系とを有する熱CVD装置において、前記熱フィラメントと前記基板支持台との間に一定電圧を印加し前記熱フィラメントと前記基板支持台との間を流れる電流を測定するようにしている。

【0013】また請求項5記載の発明においては、前記一定電圧印加時における前記電流の値を前記熱フィラメントのヒータ電源にフィードバックする回路を備えるようにしている。

【0014】さらに請求項6記載の発明においては、前記一定電圧の印加時における電流の値を前記ガス供給系のマスフローコントローラにフィードバックする回路を備えるようにしている。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を図1乃至図9に基いて説明する。

【0016】図1は請求項1記載の発明の概念図であり、カーブトレサを備えた熱フィラメントCVD装置である。熱フィラメント6及び基板支持台3からの信号線をカーブトレサ14の電流測定端子に接続してある。このような構成により、掃引電圧印加の下で熱フィラメント6と基板4の間を流れる電流を測定し電流－電圧特性（ $I-V$ 特性）をディスプレイしている。

【0017】図2はカーブトレサの概略である。試験体15に掃引電圧16（ $V$ ）を印加して抵抗17（抵抗値 $R$ ）の端子電圧 $V'$ を検出し、試験体15を流れる電流 $I$ （ $= V' / R$ ）と掃引電圧 $V$ をディスプレイ部で $I-V$ カーブとして表示させる。

【0018】図5は請求項2記載の発明の概念図であり、カーブトレサ14の出力を熱フィラメント電源21にフィードバックする機能を備えた熱フィラメントCVD装置である。 $I-V$ カーブは図示しないメモリに蓄えられ、特定の電圧における電流値を読み出して差動増幅器20に送り熱フィラメント電源21にフィードバックをかけている。上記特定電圧は図3と図4を参照すると、たとえばマイナス100ボルトに決めてよい。図3の良質な膜の場合電流値は略ゼロであるのに対し、図4の悪質な膜の場合電流値は $40\mu A$ となっている。従って、成膜中に膜質が悪化しつつある場合にはその時の電流値でフィードバックをかけて熱フィラメント電源21を制御する。

【0019】図6は請求項3記載の発明の概念図であり、カーブトレサの出力を導入ガスのマスフローコントローラにフィードバックする機能を備えた熱フィラメントCVD装置である。 $I-V$ カーブは図示しないメモリに蓄えられ、特定の電圧における電流値を読み出して差動増幅器20に送りマスフローコントローラ11にフィードバックをかけている。

【0020】図7は請求項4記載の発明の概念図であり、熱フィラメントと基板支持台の間に一定電圧を印加

したとき流れる電流をモニタする機能を備えた熱フィラメントCVD装置である。図7によれば上記一定電圧は $V$ であり、電流は抵抗 $R$ の端子電圧から求める。

【0021】図8は請求項5記載の発明の概念図であり、一定電圧印加時に熱フィラメントと基板支持台の間に流れる電流を熱フィラメント電源21にフィードバックする機能を備えた熱フィラメントCVD装置である。

【0022】図9は請求項6記載の発明の概念図であり、一定電圧印加時に熱フィラメントと基板支持台の間に流れる電流を導入ガスのマスフローコントローラ11にフィードバックする機能を備えた熱フィラメントCVD装置である。

【0023】

【実施例】ここで、図3、図4を参照して、カーブトレサを備え $I-V$ 特性をモニタしながら成膜することができる請求項1記載の発明の実施例についてのべる。

【0024】図3は良好なダイヤモンド膜を形成している最中にカーブトレサ14にディスプレイされる $I-V$ カーブの一例である。横軸は掃引電圧であり、 $50V/div$ である。掃引電圧は波形は $50Hz$ の正弦波である。なお、熱フィラメント側が負のときを正電圧として表示している。また縦軸は電流値であり、 $200\mu A/div$ である。

【0025】 $I-V$ カーブにおいては、正電圧側では熱フィラメントから放出される熱電子による電流が観測される。一方負電圧側ではダイヤモンド膜から放出される電流が観測される。そこで図3を見ると、正電圧側では上記熱電子電流が流れているが、負電圧側では電流はほとんどゼロである。

【0026】一方、成膜条件は以下の通りである。反応ガスは、ノンドープダイヤモンド薄膜を作るため、エタノールと水素の1気圧の混合ガスとし、炭素源用水素流量は $11ccm$ （全水素流量は $70ccm$ ）とした。基板はシリコンウエハであり、基板温度は $2270^{\circ}C$ である。基板支持台はモリブデン製である。なお、基板4と熱フィラメント6の間隔は $1.5mm$ とした。

【0027】更に、この膜の評価結果は以下の通りである。SEM写真により結晶性の高いダイヤモンド膜ができていることが分かった。また、ラマンスペクトルから非ダイヤモンド炭素の量が少ないことが分かった。

【0028】図4は図3の場合とは異なる条件で成膜した場合の $I-V$ カーブの一例である正電圧側では熱電子電流が支配的であるので図3とほとんど同じであるが、負電圧側では約100ボルトで電流が急増している点が図3に示す良好な膜と異なっている。なお、膜質が悪い時は図4のように負性抵抗が観測されるか、または電流の値が大きい。

【0029】一方、図4の成膜条件は以下の通りである。反応ガスは、ノンドープダイヤモンド薄膜を作るため、エタノールと水素の1気圧の混合ガスとし、炭素源

用水素流量は3.5 ccm (全水素流量は70 ccm) とした。基板はシリコンウエファであり、基板温度は2210℃である。基板支持台はモリブデン製である。なお基板4と熱フィラメント6の間隔は1.5 mmとした。

【0030】更に、この膜の評価結果は以下の通りである。SEM写真により結晶性の低いダイヤモンド膜ができていることが分かった。また、ラマンスペクトルから非ダイヤモンド炭素の数が多いことが分かった。

【0031】以上のべた通り、I-Vカーブ、成膜条件、膜の評価結果、の三者間の対応関係は明白であり、更に言うと、成膜中のI-Vカーブの負電圧側に注目するだけで膜質の良否を判断することができる。なお、冷陰極材料としての評価項目の一つとして膜からの電子の電界放出量があげられるが、電界放出量とI-Vカーブの対応関係も明白であり、図3のようなI-Vカーブを示すダイヤモンド膜の電界放出量は図4の場合と比べて100倍程度多いことが判明している。

【0032】上記条件でのダイヤモンド膜の成膜率は10  $\mu\text{m}/\text{hour}$ 程度である。成膜開始直後の膜圧1  $\mu\text{m}$ 程度まではI-Vカーブは変動するがそれ以降は変わらない。成膜開始直後の変動は基板温度の不安定等によるものと思われる。またそれ以降の安定化は成膜条件が一定である限り一定の膜質で堆積していくからである。従って本発明装置は成膜開始直後を除き安定に膜質をモニタできる。

【0033】良質のノンドーパダイヤモンド膜の場合電流は略ゼロなので、実際の成膜中にフィードバックをかける時、差動増幅器20の基準電圧はゼロに設定する。なお、基準電圧は所望の膜の種類に依存し、必ずしもゼロとは限らない。

【0034】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、迅速に、また、低コストで、所望のダイヤモンド膜等を作成することができる。すなわち、ダイヤモンド薄膜の成膜時での、いわゆるその場測定を行うので、成膜中に膜質を把握することができ、その膜質が所望のものであれば、ただちに再現実験を行うことができる。

【0035】特に請求項1記載の発明によれば、ダイヤモンド薄膜の成膜時での、電流-電圧特性がディスプレ

イされるので膜質を正確に把握することができる。

【0036】また請求項2記載の発明によれば、基板温度の制御により、常に一定の膜質を得ることができる。

【0037】また請求項3記載の発明によれば、ガス流量の制御により、常に一定の膜質を得ることができる。

【0038】また請求項4記載の発明によれば、ダイヤモンド薄膜の成膜時での、電流-電圧特性を簡易に把握することができる。

【0039】また請求項5記載の発明によれば、基板温度の制御により、常に一定の膜質を得ることができる。

【0040】また請求項6記載の発明によれば、ガス流量の制御により、常に一定の膜質を得ることができる。

【0041】なお、本発明はダイヤモンド膜以外にも使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】請求項1記載の本発明に係るカーブトレーサを備えた熱フィラメントCVD装置の概念図。

【図2】カーブトレーサの概念図。

【図3】膜質が良好な場合にカーブトレーサに現れるI-V特性。

【図4】膜質が悪い場合にカーブトレーサに現れるI-V特性。

【図5】請求項2記載の本発明の装置の概念図。

【図6】請求項3記載の本発明の装置の概念図。

【図7】請求項4記載の本発明の装置の概念図。

【図8】請求項5記載の本発明の装置の概念図。

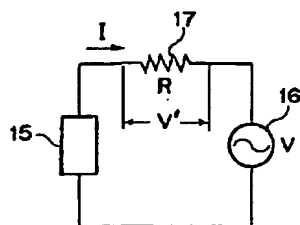
【図9】請求項6記載の本発明の装置の概念図。

【図10】従来の熱フィラメントCVD装置の概念図。

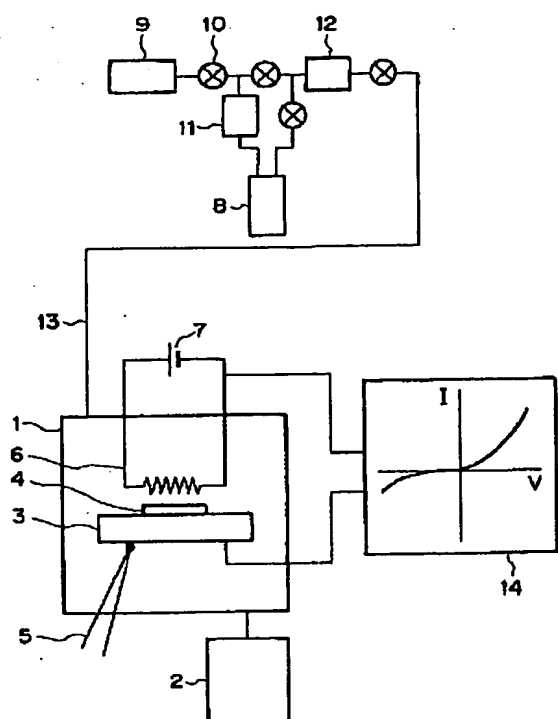
【符号の説明】

- |    |             |
|----|-------------|
| 1  | 反応室         |
| 3  | 基板支持台       |
| 4  | 基板          |
| 6  | 熱フィラメント     |
| 8  | 原料液体        |
| 9  | 水素ガス        |
| 11 | マスフローコントローラ |
| 13 | ガス配管        |
| 14 | カーブトレーサ     |
| 21 | 熱フィラメント電源   |

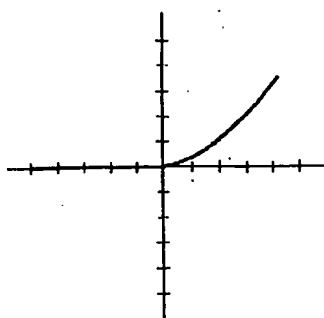
【図2】



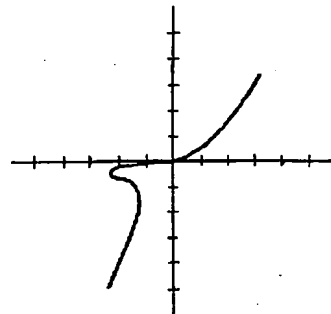
【図1】



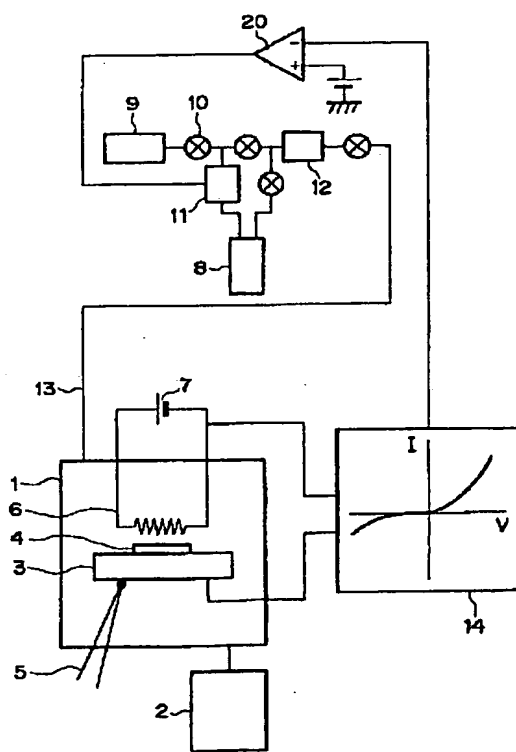
【図3】



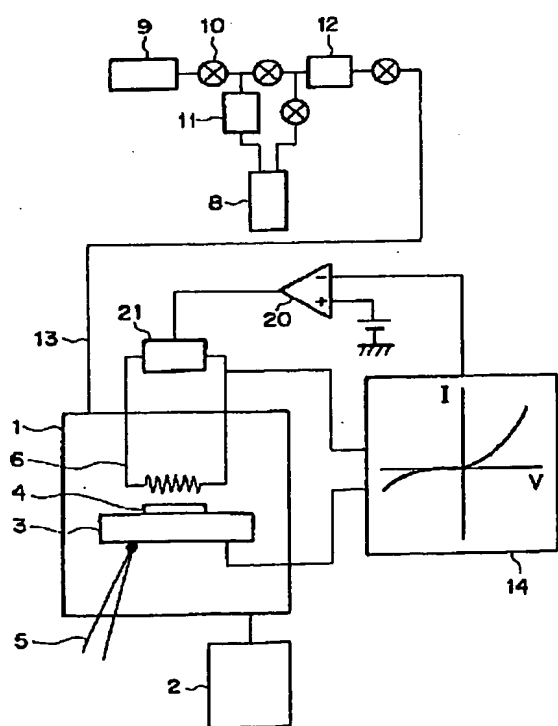
【図4】



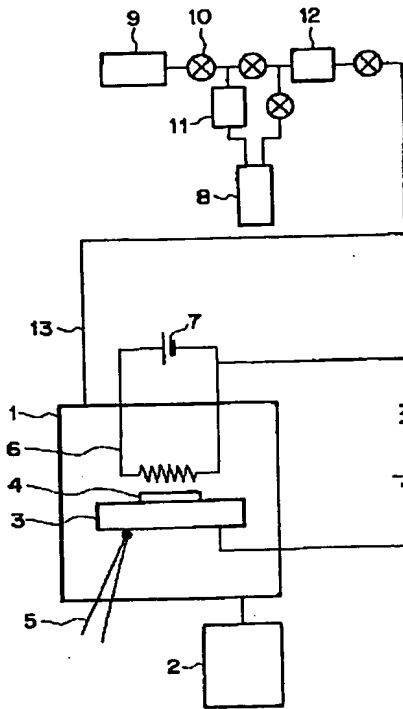
【図6】



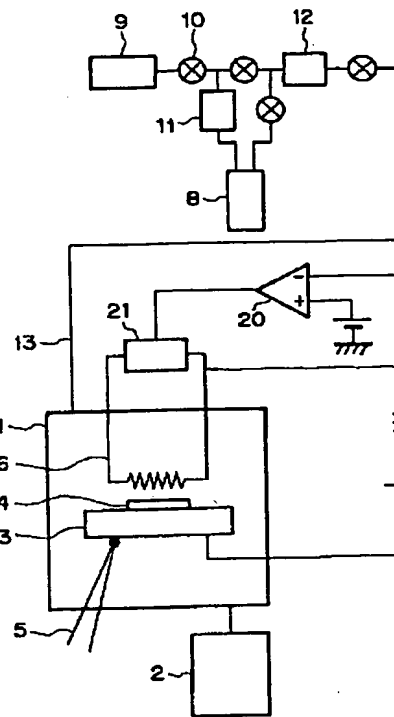
【図5】



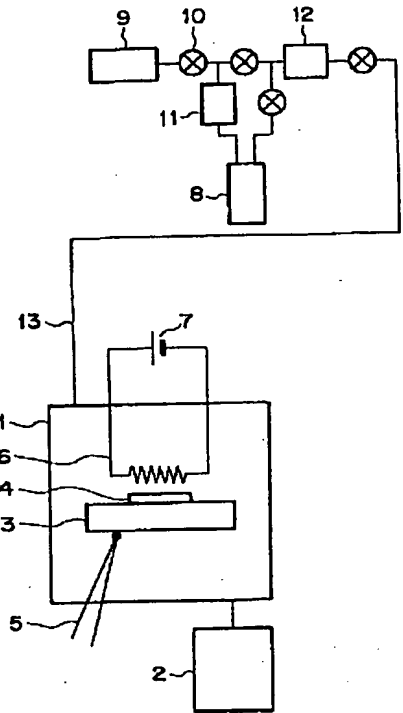
【図7】



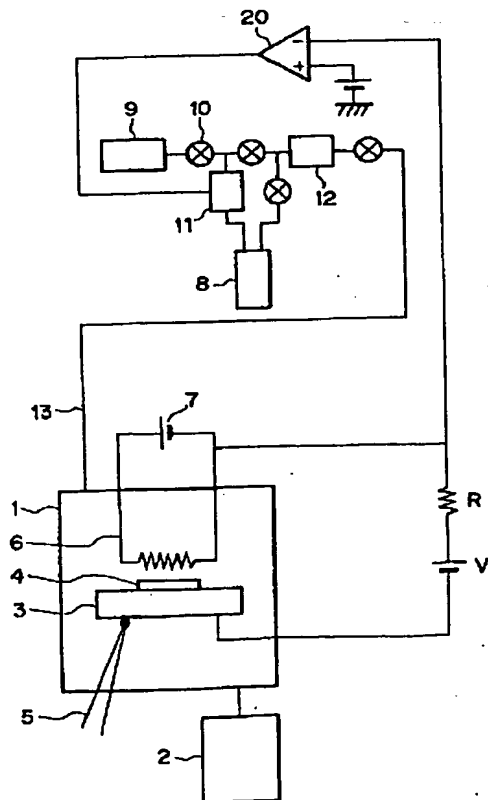
【図8】



【図10】



【図9】



## 【手続補正書】

【提出日】平成8年9月13日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板支持台と、基板支持台上の基板を加熱する熱フィラメントと、ガス供給系とを有する熱フィラメントCVD装置において、前記熱フィラメントと前記基板支持台との間に掃引電圧を印加しつつ前記熱フィラメントと前記基板支持台との間を流れる電流を測定して電流-電圧特性を表示するカーブトレサを備えたことを特徴とする熱フィラメントCVD装置。

【請求項2】 前記掃引電圧中の特定値における前記電流の値を前記熱フィラメントのヒータ電源にフィードバックする回路を備えたことを特徴とする請求項1記載の熱フィラメントCVD装置。

【請求項3】 前記掃引電圧中の特定値における前記電流の値を前記ガス供給系のマスフローコントローラにフィードバックする回路を備えたことを特徴とする請求項1記載の熱フィラメントCVD装置。

【請求項4】 基板支持台と、基板支持台上の基板を加熱する熱フィラメントと、ガス供給系とを有する熱フィラメントCVD装置において、前記熱フィラメントと前記基板支持台との間に一定電圧を印加し前記熱フィラメントと前記基板支持台との間を流れる電流を測定することを特徴とする熱フィラメントCVD装置。

【請求項5】 前記一定電圧印加時における前記電流の値を前記熱フィラメントのヒータ電源にフィードバックする回路を備えたことを特徴とする請求項4記載の熱フィラメントCVD装置。

【請求項6】 前記一定電圧の印加時における電流の値を前記ガス供給系のマスフローコントローラにフィードバックする回路を備えたことを特徴とする請求項4記載の熱フィラメントCVD装置。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】請求項2記載の発明においては、請求項1記載の前記掃引電圧中の特定値における前記電流の値を熱フィラメント用ヒータ電源にフィードバックする回路を備えるようにしている。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】また請求項3記載の発明においては、請求項1記載の前記掃引電圧中の特定値における前記電流の値を前記ガス供給系のマスフローコントローラにフィードバックする回路を備えるようにしている。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】また請求項5記載の発明においては、請求項4記載の前記一定電圧印加時における前記電流の値を前記熱フィラメントのヒータ電源にフィードバックする回路を備えるようにしている。

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】さらに請求項6記載の発明においては、請求項4記載の前記一定電圧の印加時における電流の値を前記ガス供給系のマスフローコントローラにフィードバックする回路を備えるようにしている。

フロントページの続き

(72)発明者 齋藤 一郎  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 中田 諭  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 飯村 斗紀子  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内